

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

Ayumu KIYOMORI et al.
April 22, 2004
BSKB
(703) 205-8000
0171-1086 PUS
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 25日

出願番号
Application Number: 特願 2003-121366

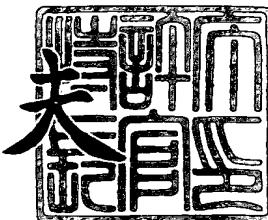
[ST. 10/C]: [JP 2003-121366]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 15151

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07F 7/18

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 清森 歩

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 久保田 透

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリルケテニアセタールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと、下記一般式（2）で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンとを触媒量のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン存在下に反応させることを特徴とする、下記一般式（3）で表されるシリルケテニアセタールの製造方法。

【化1】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換もしくは非置換の炭素数1～40の一価炭化水素基を表す。或いは、 R^1 と R^2 又は R^1 と R^3 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20の環を形成してもよい。 R^4 は置換もしくは非置換の炭素数1～40の一価炭化水素基を表す。）

【化2】



（式中、 R^a 、 R^b 、 R^c はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のオルガノキシ基、珪素数1～1,000のオルガノ（ポリ）シロキシ基、及びハロゲン原子から選ばれる基を表す。或いは、 R^a と R^b 、 R^a と R^c 又は R^b と R^c は互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に、珪素数3～50のシロキサン環を形成するか又は炭素数1～20の珪素含有環を形成してもよい。また、 R^a 、 R^b 、 R^c は互いに結合してこれらが結合する珪素原子とともに珪素数8～50のかご状シロキサンを形成してもよい。）

【化3】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R^a、R^b、R^cはそれぞれ式(1)及び(2)で定義された基を表す。)

【請求項2】 式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンと触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの混合物を含む反応器に、式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルを添加することを特徴とする、請求項1に記載のシリルケテニアセタールの製造方法。

【請求項3】 触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを含む反応器に、式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと、式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンを、式(1)の化合物に対して式(2)の化合物のSi-H結合のモル比を0.9～1.1に調節しながら添加することを特徴とする、請求項1に記載のシリルケテニアセタールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グループ移動重合の開始剤として、また医薬及び農薬等多様な有機化合物の合成中間体として有用な、シリルケテニアセタールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリルケテニアセタールはPetrövらによって初めて合成が報告された化合物である(非特許文献1: J. Gen. Chem. (USSR) 1959年29巻2896～2899ページ参照)。その用途の一例として、Websterらによって開発された「グループ移動重合」として知られるアクリル酸エステル類の重合において、重合開始剤として利用されることが知られている(特許文献

1：米国特許第4417034号明細書、特許文献2：米国特許第4508880号明細書参照）。更に、求核性試薬としてカルボン酸誘導体の合成に利用される等（例えば、特許文献3：特開2001-247514号公報参照）、工業的にきわめて有用な化合物である。

【0003】

シリルケンアセタールの合成方法として、これまで主に4つの方法が知られている。即ち、（1） α 位に水素原子を有するカルボン酸エステルと、塩基及びシリル化剤を反応させる方法、（2） α 位がハロゲン原子で置換されたカルボン酸エステルにナトリウムや亜鉛等の金属を作用させた後、クロロトリメチルシラン等のシリル化剤を反応させる方法、（3）マロン酸エステルとクロロトリメチルシラン等のシリル化剤を金属ナトリウム存在下に反応させる方法、（4） α 、 β -不飽和カルボン酸エステルに遷移金属触媒存在下でヒドロシラン類やヒドロシロキサン類を反応させる方法である。

【0004】

（1）の方法においては、塩基／シリル化剤の組み合わせとして、リチウムジイソプロピルアミド／クロロトリメチルシラン（例えば、特許文献4：特開平9-221444号公報参照）、トリエチルアミン／トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル（例えば、特許文献5：米国特許第4482729号明細書参照）等が代表的である。いずれも室温以下の低温で反応が進行するが、1当量以上の塩基を用いる必要があるため多量の塩が生成する。このことは特に大スケールの反応を行う際に障害となりうる。また、後者の組み合わせでは、目的のシリルケンアセタールのほかに α 位の炭素がシリル化された副生成物が生成するため、基質によって収率が低い場合がある。

【0005】

（2）の方法（例えば、特許文献6：特開平2-111780号公報参照）及び（3）の方法（例えば、特許文献7：特開昭64-85982号公報参照）では、少なくとも1当量以上のナトリウム等の金属を用いるため多量の金属塩が生成し、シリルケンアセタールを単離するためにはこれを除去する必要がある。また、通常これらの金属は過剰量用いられるため、生成した金属塩には活性化さ

れた状態の金属が混在しており、取り扱いに特別の注意を払わねばならない。そのためこれらの方針の大スケールでの実施は容易ではない。

【0006】

(4) のヒドロシリル化による方法は、(1) ~ (3) の方法と異なり、付加反応を利用する。そのため、上述の塩のような廃棄物が生成しないという利点があり好ましい。この方法には、遷移金属化合物が触媒として用いられることが知られている。例えば、上述の Petrov らの文献では白金化合物を触媒として使用している。なかでもロジウム触媒が効果的であり、例えば Chem. Pharm. Bull. 1974年22巻2767~2769ページ（非特許文献2）や特開昭63-290887号公報（特許文献8）においてはクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウムが、特開昭62-87594号公報（特許文献9）では三塩化ロジウム三水和物が用いられている。また、米国特許第5208358号明細書（特許文献10）では、クロロビス（ジ-tert-ブチルスルフィド）ロジウムを用いて、より少ない触媒量でシリルケンアセタールを得ることに成功している。しかし、特開昭62-87594号公報（特許文献9）に記載されているように、遷移金属触媒でヒドロシリル化反応を行う場合には、目的のシリルケンアセタール以外に、目的物と沸点が近く、蒸留による分離が難しいカルボニル付加物や β 付加物が生成し、高純度のシリルケンアセタールを得ることは困難であった。特開昭62-87594号公報（特許文献9）では、三塩化ロジウム三水和物を触媒とし、ヒドロシランを過剰量用いてカルボニル付加物を高沸点化合物に変換することによって高純度（95%以上）のシリルケンアセタールを得ている。しかし、この方法では、ヒドロシランを基準とした収率が低下し、また目的物を蒸留単離する場合に釜残が増加して蒸留収率が低下するため、高収率でシリルケンアセタールを得ることは難しかった。

【0007】

このように、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルのヒドロシリル化によるシリルケンアセタールの製造方法は、本質的に塩等の副生成物がなく優れているものの、従来の遷移金属触媒では、種々のヒドロシリル化様式によって複数の化合物が生成し、選択性が低い。そのため、より選択性よく、高収率で高純度のシリ

ルケテニアセタールを製造する方法が望まれていた。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第4417034号明細書

【特許文献2】

米国特許第4508880号明細書

【特許文献3】

特開2001-247514号公報

【特許文献4】

特開平9-221444号公報

【特許文献5】

米国特許第4482729号明細書

【特許文献6】

特開平2-111780号公報

【特許文献7】

特開昭64-85982号公報

【特許文献8】

特開昭63-290887号公報

【特許文献9】

特開昭62-87594号公報

【特許文献10】

米国特許第5208358号明細書

【非特許文献1】

J. Gen. Chem. (USSR) 1959年29巻2896~2899ページ

【非特許文献2】

Chem. Pharm. Bull. 1974年22巻2767~2769ページ

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記要望に応えるためになされたもので、塩等の副生成物がなく、しかも高収率で高純度のシリルケンアセタールを製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、 α 、 β -不飽和カルボン酸エステルを、触媒量のトリス(ペニタフルオロフェニル)ボラン存在下でヒドロシリル化することにより、高純度かつ高収率でシリルケンアセタールを製造する方法を見いだした。

【0011】

即ち、本発明は下記シリルケンアセタールの製造方法を提供する。

請求項1：

下記一般式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと、下記一般式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンとを触媒量のトリス(ペニタフルオロフェニル)ボラン存在下に反応させることを特徴とする、下記一般式(3)で表されるシリルケンアセタールの製造方法。

【化4】



(式中、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に水素原子又は置換もしくは非置換の炭素数1～40の一価炭化水素基を表す。或いは、R¹とR²又はR¹とR³は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20の環を形成してもよい。R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～40の一価炭化水素基を表す。)

【化5】



(式中、R^a、R^b、R^cはそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のオルガノキシ基、珪素数1～1,000のオルガノ(ポリ)シロキシ基、及びハロゲン原子から選ばれる基を表す。或いは、R^aとR^b、R^aとR^c又はR^bとR^cは互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に、珪素数3～50のシロキサン環を形成するか又は炭素数1～20の珪素含有環を形成してもよい。また、R^a、R^b、R^cは互いに結合してこれらが結合する珪素原子とともに珪素数8～50のかご状シロキサンを形成してもよい。)

【化6】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R^a、R^b、R^cはそれぞれ式(1)及び(2)で定義された基を表す。)

請求項2：

式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンと触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの混合物を含む反応器に、式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルを添加することを特徴とする、請求項1に記載のシリルケテニアセタールの製造方法。

請求項3：

触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを含む反応器に、式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと、式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンを、式(1)の化合物に対して式(2)の化合物のSi-H結合のモル比を0.9～1.1に調節しながら添加することを特徴とする、請求項1に記載のシリルケテニアセタールの製造方法。

【0012】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のシリルケテニアセタールの製造方法において、出発原料として用いる α 、 β -不飽和カルボン酸エステルは下記一般式(1)で表される。

【化7】



【0013】

式(1)において、R¹、R²、R³はそれぞれ独立に水素原子又は置換もしくは非置換の炭素数1～40、好ましくは1～20の一価炭化水素基を示す。この場合、非置換の一価炭化水素基としては炭素数1～20のものが好ましく、また置換一価炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アルケニロキシ基、アリーロキシ基等のオルガノキシ基、炭素数3～20のトリオルガノシリル基、珪素数1～1,000、好ましくは1～50、特に1～10のオルガノ(ポリ)シロキシ基等が好適である。

【0014】

R¹、R²、R³で表される基として具体的には、メチル基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリルメチル基、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシメチル基、エチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-トリメチルシロキシエチル基、2-トリエチルシロキシエチル基、n-プロピル基、3-(ペンタメチルジシロキサニルオキシ)プロピル基、3-(ω -ブチルポリジメチルシロキサン-1-イルオキシ)プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ステアリル基等の直鎖状、分岐鎖状、環状の置換もしくは非置換のアルキル基、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、デセニル基、ウンデセニル基等の直鎖状、分岐鎖状、環状の置換もしくは非置換のアルケニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の直鎖状、分岐鎖状、環状の置換もしくは非置換のアルキニル基、フェニル基、4-フルオロフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル

基、2, 5-ジメチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基等の置換もしくは非置換のアリール基、ベンジル基、2-クロロベンジル基、4-ブロモベンジル基、4-メトキシベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の置換もしくは非置換のアラルキル基等が挙げられる。

【0015】

或いは、R¹とR²又はR¹とR³は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20、特に5～12の環を形成してもよい。このような環としては、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロオクタジエン環、ノルボルネン環、インデン環等が挙げられる。

【0016】

また、式(1)において、R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～40、好ましくは1～20の一価炭化水素基を示す。この場合、非置換の一価炭化水素基としては炭素数1～20のものが好ましく、また置換一価炭化水素基の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アルケニロキシ基、アリーロキシ基等のオルガノキシ基、炭素数3～20のトリオルガノシリル基、珪素数1～1,000、好ましくは1～200のオルガノ(ポリ)シロキシ基等が好適である。R⁴の例としては上記のR¹、R²、R³と同様の基が挙げられる。

【0017】

式(1)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとして具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸1,1,2-トリメチルプロピル、アクリル酸ビニル、アクリル酸アリル、アクリル酸イソプロペニル、アクリル酸1-シクロヘキセニル、アクリル酸10-ウンデセニル、アクリル酸エチニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸2-トリメチルシロキシエチル、メタクリル酸2-クロロプロピル、メタクリル酸3-トリエチルシリルプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メ

タクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸1, 1, 2-トリメチルプロピル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸イソプロペニル、メタクリル酸1-シクロヘキセニル、メタクリル酸10-ウンデセニル、メタクリル酸エチニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、クロトン酸メチル、桂皮酸メチル、4-クロロ桂皮酸エチル、4-メトキシ桂皮酸メチル、1-シクロヘキセンカルボン酸メチル、シクロヘキシリデン酢酸メチル、1, 1, 3, 3-ペンタメチル-1-[3-メタクリロイロキシ]プロピル]ジシロキサン、 α -[3-(メタクリロイロキシ)プロピル]- ω -ブチル-ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0018】

本発明のシリルケテニアセタールの製造方法では、式(1)の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと下記一般式(2)で表されるヒドロシランやヒドロシロキサンを反応させる。

【化8】



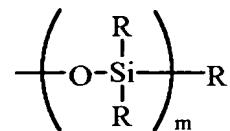
【0019】

上記式(2)において、 R^a 、 R^b 、 R^c はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数1~20、好ましくは1~10の一価炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のオルガノキシ基、珪素数1~1, 000のオルガノ(ポリ)シロキシ基及びハロゲン原子から選ばれる基を表す。

【0020】

この場合、オルガノ(ポリ)シロキシ基としては

【化9】



(Rはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子置換等の置換もしくは非置換の炭素数1～20、好ましくは1～10の一価炭化水素基、又は炭素数1～20、好ましくは1～10のオルガノキシ基又は炭素数3～20のトリオルガノシロキシ基を表す。mは1～1,000、特に1～200の整数である。)

で示されるものを使用し得る。なお、Rの一価炭化水素基、オルガノキシ基の具体例は、R^a、R^b、R^cの下記具体例と同様である。

【0021】

R^a、R^b、R^cで表される基の具体例として、例えばメチル基、クロロメチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、3-クロロプロピル基、3,3-トリフルオロプロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ステアリル基等の直鎖状、分岐鎖状、環状の置換もしくは非置換のアルキル基、フェニル基、4-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-ヨードフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等の置換もしくは非置換のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の置換もしくは非置換のアラルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ノルボルニルオキシ基等の置換もしくは非置換のアルコキシ基、フェノキシ基、3-クロロフェノキシ基、ナフチルオキシ基等の置換もしくは非置換のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、2-クロロベンジルオキシ基、3-クロロベンジルオキシ基、4-クロロベンジルオキシ基、ナフチルエチルオキシ基等の置換もしくは非置換のアラルキルオキシ基、ジメチルシロキシ基、ジエチルシロキシ基、ジフェニルシロキシ基、トリメチルシロキシ基、クロロメチルジメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、フェニルジメチルシロキシ基、ジフェニルメチルシロキシ基、1,1,3,3-ペンタメチルジシロキサニルオキシ基、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサニルオキシ基、ビス(トリメチルシロキシ)シロキシ基、メチルビス(トリメチルシロキ

シ) シロキシ基、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ基、 ω -メチルポリジメチルシロキサニルオキシ基、 ω -ヒドロポリジメチルシロキサニルオキシ基、ポリヒドロメチルシロキサニルオキシ基等の置換もしくは非置換のオルガノ(ポリ)シロキシ基等が挙げられる。

【0022】

或いは、 R^a と R^b 、 R^a と R^c 又は R^b と R^c は互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に、珪素数3～50、特に3～20のシロキサン環又は炭素数1～20の珪素含有環を形成してもよい。また、 R^a 、 R^b 、 R^c は互いに結合してこれらが結合する珪素原子とともに珪素数8～50、特に8～20のかご状シロキサンを形成してもよい。なお、シロキサン環において、その珪素原子に結合する基としては、上記Rで示される基が挙げられる。

【0023】

式(2)で表される化合物の例として、例えばトリメチルシラン、クロロメチルジメチルシラン、(トリメチルシリルメチル)ジメチルシラン、エチルジメチルシラン、3-クロロプロピルジメチルシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルシラン、ジエチルメチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、トリイソプロピルシラン、トリブチルシラン、トリイソブチルシラン、tert-ブチルジメチルシラン、シクロペンチルジメチルシラン、ヘキシルジメチルシラン、シクロヘキシルジメチルシラン、テキシルジメチルシラン、テキシルジイソプロピルシラン、デシルジメチルシラン、オクタデシルジメチルシラン、ベンジルジメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、メチルジフェニルシラン、トリフェニルシラン、トリ-*p*-トリルシラン、トリ-*o*-トリルシラン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、メトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、プロピルジメトキシシラン、エトキシジメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリエトキシシラン、イソプロポキシジメチルシラン、sec-ブトキシジメチルシラン、tert-ブトキシジメチルシラン、ジメチルフェノキシシラン、ベンジルオキシジメチルシラン、クロロジメチルシラン、ジクロロメチルシラン、トリクロロシラン、クロロジエチルシラン、ジクロロエチルシラン、クロロジフェニルシ

ン、ジクロロフェニルシラン等のオルガノヒドロシラン類、ペントメチルジシロキサン、3-クロロプロピル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス（トリメチルシロキシ）シラン、1-ヒドリド-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、1-（ヒドリドジメチルシロキシ）-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタキス（ジメチルシロキシ）ペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、 α -ヒドロ- ω -メチルポリジメチルシロキサン、 α , ω -ジヒドロポリジメチルシロキサン、ポリメチルヒドロシロキサン等の直鎖状、分岐状、環状、かご状のオルガノヒドロシロキサン類等が挙げられる。

【0024】

式（2）の化合物の使用量は、式（1）の化合物1モルに対し、式（2）の化合物に含有されるSi-H結合のモル数が0. 9~1. 1モルとなるような比率で反応させるのが好ましい。どちらかの化合物を大過剰使用すると、その化合物に対する収率が低下する上、副反応の割合が増加し、更に収率が低下することがある。

【0025】

本発明のシリルケンアセタールの製造方法においては、式（1）の化合物と式（2）の化合物とを、触媒量のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの存在下で反応させる。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの使用量は反応基質によって異なるが、式（1）の化合物に対して通常0. 00001~10モル%であり、好ましくは0. 0001~1モル%である。反応は常圧下、窒素等の

不活性ガス雰囲気下で行うのが一般的であるが、必ずしもこれに限定されない。反応温度は通常-100～100℃であるが、式(1)の化合物においてR⁴が1級又は2級のs p³炭素を介して酸素原子に結合している場合、式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンと触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの混合物を含む反応器に、式(1)で表されるα, β-不飽和カルボン酸エステルを添加する方法では、反応温度を-100～-20℃の範囲で行なうことが好ましい。一方、触媒量のトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを含む反応器に、式(1)で表されるα, β-不飽和カルボン酸エステルと、式(2)で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンを、式(1)の化合物に対して式(2)の化合物のSi-H結合のモル比を0.9～1.1に調節しながら添加する方法では、反応温度を-50～30℃の範囲で行なうことが好ましい。

【0026】

基質と触媒の混合方式は任意であるが、注意すべきことは、式(1)のα, β-不飽和カルボン酸エステルが一般に重合性を有することである。反応条件をコントロールし、また重合の可能性を低減するためには、触媒と式(2)の化合物を含む反応器に式(1)の化合物をフィードするか、又は触媒を含む反応器に式(1)と式(2)の化合物両方をフィードしながら反応を進行させる方法が好ましい。後者の場合には、式(1)の化合物に対して式(2)の化合物のSi-H結合のモル比を0.9～1.1に調節しながらフィードすることが好ましい。反応溶媒は必ずしも必要でなく、特に反応基質(1)と(2)が両方液体であれば無溶媒で反応を行うことができるが、溶媒を使用して反応を行ってもよい。この場合、ヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒や、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒を用いることができる。

【0027】

反応の際に重合禁止剤を添加することは任意である。重合禁止剤を用いる場合には、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)のようなヒンダードフェノール系が好ましい。

【0028】

本発明の方法により、下記一般式（3）で表されるシリルケンアセタールが得られる。

【化10】



上記一般式（3）中のR¹、R²、R³、R⁴及びR^a、R^b、R^cは上記した定義通りである。

【0029】

本発明の製造方法によって得られた上記式（3）のシリルケンアセタールは、反応混合物から蒸留等の方法で容易に単離することができる。カルボニル付加物等の副生成物が少ないため、蒸留によって高純度のシリルケンアセタールを得ることが容易である。なお、単離操作の前に反応混合物に例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン等のルイス塩基性化合物を加えて、触媒を失活させることも可能である。

【0030】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、反応はすべて窒素雰囲気下で行った。

【0031】

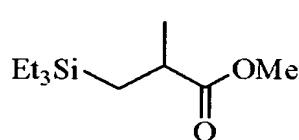
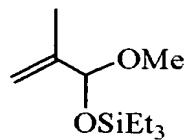
【実施例1】メタクリル酸メチルとトリエチルシランの反応による1-メトキシ-2-メチル-1-トリエチルシロキシプロパンの合成

ジムロート式還流冷却器、攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mLの四つ口フラスコを窒素置換した。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（A c r o s 製、ロットNo. A015140801、以下同様）5.1mg（0.01mmol）、BHT（住友化学（株）製）220mg及びトリエチルシラン11.6g（0.10mol）を仕込み、室温で0.5時間攪拌した。ドライア

イスーメタノールバスを用いてフラスコを冷却し、内温を $-40\sim-35^{\circ}\text{C}$ に調整した。メタクリル酸メチル10.0 g (0.10 mol) を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下中、内温が $-30\sim-40^{\circ}\text{C}$ に保たれるように調整した。滴下終了から5分後、ガスクロマトグラフィー (GC) によりメタクリル酸メチルが消失していることが確認された。下図に示されるカルボニル付加物や β 付加物は検出されなかった (Meはメチル基、Etはエチル基を表す)。

【0032】

【化11】



【0033】

滴下終了から1時間後、ドライアイスーメタノールバスを取り除いて室温にしました。内径10 mm、長さ10 cmのVigreux管付きクライゼンヘッドを用いて微黄色透明の反応液を減圧蒸留し、沸点が $77\sim78^{\circ}\text{C}/0.8\text{ kPa}$ の無色透明液体17.4 gを得た。NMRスペクトル及びGC/MSスペクトルの測定結果から、この液体は目的の1-メトキシ-2-メチル-1-トリエチルシリキシプロパンと同定された。収率は80.4%であった。得られた1-メトキシ-2-メチル-1-トリエチルシリキシプロパンの純度は98.8%であった。

【0034】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) 3.51 (3H, s), 1.56 (3H, d, J = 0.4 Hz), 1.53 (3H, d, J = 0.4 Hz), 0.99 (9H, dt, J = 0.7 Hz, 8.0 Hz), 0.69 (6H, dq, J = 1.1 Hz, 7.9 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75.6 MHz) : δ (ppm) 149.8, 91.0, 57.1, 16.8, 16.1, 6.6, 4.9

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 59.7 MHz) : δ (ppm) 20.1
 MS (EI) : m/z 216 (M⁺), 173, 117, 115, 89, 87
 , 86, 70, 59

【0035】

[比較例1]

三塩化ロジウム三水和物を触媒としたメタクリル酸メチルとトリエチルシランの反応による、1-メトキシ-2-メチル-1-トリエチルシリキシプロパンの合成

ジムロート式還流冷却器、攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mLの四つ口フラスコを窒素置換した。三塩化ロジウム三水和物2.6mg (0.01 mmol)、BHT 22mg、メタクリル酸メチル10.0g (0.10mol) をフラスコ内に仕込み、内容物を攪拌しながらフラスコをオイルバスで加温し、内温を51℃に調節した。滴下ロートよりトリエチルシラン11.6g (0.10mol) を3時間かけて滴下した。滴下に伴って発熱が見られ、内温が54～60℃に保たれるように加熱を調節した。滴下終了後、1時間56～59℃で攪拌し、更に1時間65℃で攪拌を続けたところ、メタクリル酸メチルは消失した。反応混合物のGC及びGC/MS分析によれば、主生成物としてシリルケテンアセタールが得られたが、他にカルボニル付加物とβ付加物が生成していた。生成物のGC面積% (TCD) の比はシリルケテンアセタール：カルボニル付加物：β付加物 = 1 : 0.081 : 0.002 であった。実施例1と同様の装置を用いて反応混合物を減圧蒸留したところ、沸点が79～79.5℃/0.85kPaの無色透明留分18.1gが得られた。この留分をGC (TCD) 分析したところ、組成は以下のようであった。

シリルケテンアセタール：94.5%

カルボニル付加物：4.1%

β付加物：0%

その他：1.4%

この結果は、蒸留による目的物の高純度化が困難であることを示している。

【0036】

[実施例2]

メタクリル酸メチルと1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの反応による1, 3-ビス(1-メトキシ-2-メチル-1-プロペニルオキシ)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの合成

ジムロート式還流冷却器、攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mLの四つ口フラスコを窒素置換した。フラスコ内に1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン(以下I-1330、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)258mg、トルエン5mL及びトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン0.5mg(0.001mmol)を仕込み、内容物を攪拌しながら氷水浴で2°Cに冷却した。滴下ロートからメタクリル酸メチル20.0g(0.20mol)と1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン13.4g(0.10mol)の混合液を4時間かけて滴下した。内温は最高7.5°Cまで上昇した。滴下終了後、2~4°Cで1.5時間攪拌を続けたところ、メタクリル酸メチルは消失していた。反応混合物を減圧蒸留すると沸点96~97.5°C/0.2kPaの無色透明留分26.5gが得られ、NMR及びGC/MSの結果より、この液体は目的の1, 3-ビス(1-メトキシ-2-メチル-1-プロペニルオキシ)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンであると同定された。収率は79.1%であった。

【0037】

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) : δ (ppm) 3.51 (6H, s), 1.56 (6H, d, J=0.4Hz), 1.52 (6H, d, J=0.4Hz), 0.20 (12H, s)

¹³C-NMR(CDCl₃, 75.6MHz) : δ (ppm) 148.7, 91.0, 56.6, 16.8, 16.1, -0.7

²⁹Si-NMR(CDCl₃, 59.7MHz) : δ (ppm) -12.2

MS (EI) : m/z 334 (M⁺), 233, 217, 179, 163, 133

【0038】

[実施例3]

メタクリル酸ビニルとトリエチルシランの反応による2-メチル-1-トリエチルシロキシー-1-ビニロキシプロペングの合成

ジムロート式還流冷却器、攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mLの四つ口フラスコを窒素置換した。フラスコ内にI-1330を258mg、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン7.7mg(0.015mmol)、及びトリエチルシラン11.6g(0.10mol)を仕込み、内容物を室温で0.5時間攪拌した。フラスコを氷水浴で冷却し、内温を1.5℃に調節した。メタクリル酸ビニル11.2g(0.10mol)を滴下ロートから2.5時間かけて滴下した。内温は最高6.5℃まで上昇した。滴下終了後、2℃で2時間攪拌を続け、氷水浴をはずして更に5時間15~20℃で攪拌した。得られた反応混合物を減圧蒸留した。沸点79.5~80℃/0.8kPaの無色透明留分19.3gが得られ、NMR及びGC/MSの結果より、この液体は目的の2-メチル-1-トリエチルシロキシー-1-ビニロキシプロペングであると同定された。収率は84.5%であった。

【0039】

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ (ppm) 6.34 (1H, dd, J=6.3Hz, 14.0Hz), 4.49 (1H, dd, J=1.8Hz, 14.0Hz), 4.15 (1H, dd, J=1.8Hz, 6.3Hz), 1.58 (3H, d, J=0.4Hz), 1.53 (3H, d, J=0.4Hz), 0.98 (9H, dt, J=0.7Hz, 7.9Hz), 0.68 (6H, dq, J=1.2Hz, 7.9Hz)

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.6MHz) : δ (ppm) 149.2, 146.3, 93.0, 90.7, 16.7, 16.1, 6.5, 5.0

²⁹Si-NMR (CDCl₃, 59.7MHz) : δ (ppm) 21.9

MS (EI) : m/z 228 (M⁺), 213, 115, 87, 70, 59

【0040】

[実施例4] メタクリル酸tert-ブチルとトリエチルシランの反応による1-tert-ブトキシ-2-メチル-1-トリエチルシロキシプロペングの合成

ジムロート式還流冷却器、攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた100mLの四つ口フラスコを窒素置換した。フラスコ内にI-1330を258mg、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン7.7mg(0.015mmol)及びトリエチルシラン11.6g(0.10mol)を仕込み、内容物を室温で0.5時間攪拌した。フラスコを氷水浴で冷却して内温を3.5℃に調節し、メタクリル酸tert-ブチル13.5g(0.095mol)を滴下ロートより2.5時間で加えた。この間最高6℃まで内温上昇が見られた。滴下終了後3~3.5℃で3時間攪拌を続けるとトリエチルシランが消失したことがGC分析によりわかった。少量の白色固体を含む反応混合物が得られ、これを減圧蒸留した。沸点73~75℃/0.3kPaの無色透明留分24.8gが得られ、NMR及びMSの結果より、この液体は目的の1-tert-ブトキシ-2-メチル-1-トリエチルシロキシプロパンであると同定された。収率は81.5%(対トリエチルシラン)であった。

【0041】

¹H-NMR(CDC13, 300MHz) : δ (ppm) 1.55 (3H, d, J=0.4Hz), 1.54 (3H, d, J=0.4Hz), 1.27 (9H, s), 0.98 (9H, dt, J=0.6Hz, 7.8Hz), 0.69 (6H, dq, J=1.1Hz, 7.9Hz)

¹³C-NMR(CDC13, 75.6MHz) : δ (ppm) 146.7, 95.6, 78.9, 29.1, 18.2, 17.5, 6.7, 5.2

²⁹Si-NMR(CDC13, 59.7MHz) : δ (ppm) 20.1

MS(EI) : m/z 258(M⁺), 229, 202, 173, 157, 133, 115, 103, 87, 75, 70, 57, 41

【0042】

【発明の効果】

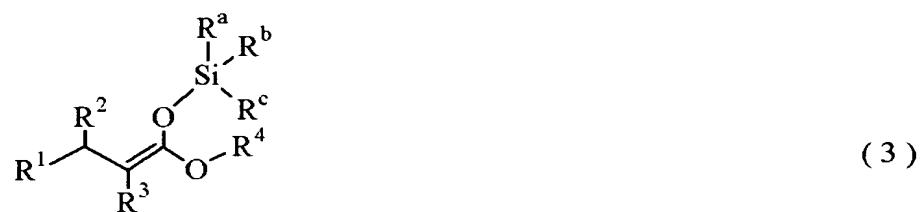
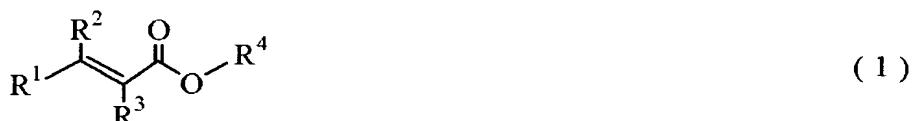
本発明により、塩等の副生成物がなく、高純度のシリルケンアセタールを高収率で製造する方法を提供することができる。得られるシリルケンアセタールは、高分子合成や有機合成のために極めて有用な化合物である。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記一般式（1）で表される α ， β -不飽和カルボン酸エステルと、下記一般式（2）で表されるヒドロシラン又はヒドロシロキサンとを触媒量のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン存在下に反応させることを特徴とする、下記一般式（3）で表されるシリルケテンアセタールの製造方法。

【化1】



【効果】 本発明により、塩等の副生成物がなく、高純度のシリルケテンアセタールを高収率で製造する方法を提供することができる。得られるシリルケテンアセタールは、高分子合成や有機合成のために極めて有用な化合物である。

【選択図】 なし

特願2003-121366

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏名 信越化学工業株式会社